

11002 U.S. PTO

09/884313

06/19/01

대한민국 특허청 #4  
KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 34103 호  
Application Number

출원년월일 : 2000년 06월 21일  
Date of Application

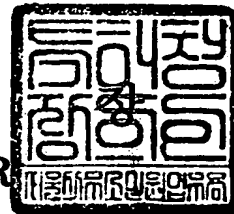
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체  
Applicant(s)



2001      06      05  
          년      월      일

특      허      청

COMMISSIONER



출력 일자: 2001/6/8

**【서지사항】**

**【서류명】** 출원인정보변경 (경정)신고서  
**【수신처】** 특허청장  
**【제출일자】** 20010417

**【출원인】**

**【명칭】** 주식회사 하이닉스반도체

**【출원인코드】** 119980045698

**【대리인】**

**【성명】** 특허법인 신성 정지원

**【대리인코드】** 920000002923

**【변경사항】**

**【경정항목】** 한글 성명(명칭)

**【경정전】** 현대전자산업주식회사

**【경정후】** 주식회사 하이닉스반도체

**【변경사항】**

**【경정항목】** 영문 성명(명칭)

**【경정전】** HYUNDAI ELECTRONICS IND. CO.,LTD

**【경정후】** Hynix Semiconductor Inc.

**【변경사항】**

**【경정항목】** 인감

**【경정전】**

**【경정후】**

**【취지】**

특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·의장법  
시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하  
여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2000.06.21
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	T i p s 공정용 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photoresist Polymer for Top Surface Imaging Process an Photoresist Composition Containing the Same
【출원인】	
【명칭】	현대전자산업주식회사
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이근수
【성명의 영문표기】	LEE,Geun Su
【주민등록번호】	620124-1094217
【우편번호】	467-860
【주소】	경기도 이천시 부발읍 삼익아파트 103동 302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고차원
【성명의 영문표기】	KOH,Cha Won
【주민등록번호】	700812-1796027

【우편번호】	137-071
【주소】	서울특별시 서초구 서초1동 1614-22
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정재창
【성명의 영문표기】	JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】	641025-1144521
【우편번호】	467-850
【주소】	경기도 이천시 대월면 사동리 현대전자 사원아파트 107동 1304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정민호
【성명의 영문표기】	JUNG, Min Ho
【주민등록번호】	611127-1351218
【우편번호】	467-010
【주소】	경기도 이천시 창전동 현대아파트 202동 602호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백기호
【성명의 영문표기】	BAIK, Ki Ho
【주민등록번호】	580918-1000619
【우편번호】	467-110
【주소】	경기도 이천시 증포동 대우아파트 203-402
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 동 (인) 대리인 이정훈 (인) 이후
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	7 면 7,000 원

1020000034103

2001/6/

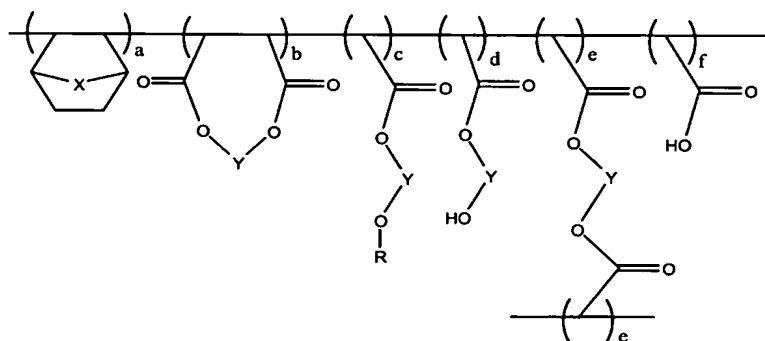
【우선권 주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	36,000			원
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)_1통		

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 Tips 공정 (Top Surface Imaging Process)용 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체 및 이 중합체를 함유하는 본 발명의 포토레지스트 조성물은 노광 영역에서 선택적으로 보호기가 탈리되어 알콜기가 생성됨으로써 실릴화제로 처리하면, 이들 알콜기가 실릴화제와 반응하여 실릴레이션이 일어나게 된다. 따라서 건식 현상하면 노광 부분만 남게 되어 네거티브 패턴을 형성하게 된다. 또한 본 발명의 포토레지스트 조성물은 기판에 접착성이 우수하여 미세 패턴 형성시에도 패턴이 쓰러지지 않아 ArF (193nm), VUV (157nm) 및 EUV (13nm) 광원을 이용한 리소그래피 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

## [화학식 1]



상기 식에서, X, Y 및 R 은 명세서에서 정의한 바와 같다.

## 【대표도】

도 1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

T i p s 공정용 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물  
{Photoresist Polymer for Top Surface Imaging Process and Photoresist Composition  
Containing the Same}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 Tips 공정의 진행도.

도 2는 실시예 3에서 얻어진 패턴 사진.

도 3은 실시예 4에서 얻어진 패턴 사진.

도 4는 실시예 5에서 얻어진 패턴 사진.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 Tips 공정 (Top Surface Imaging Process)용 포토레지스트 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 노광 영역에서 선택적으로 보호기가 탈리되어 알콜기가 생성되고, 이 알콜기가 실릴화제와 반응함으로써 실릴레이션 공정을 수행할 수 있도록 하는 화학식 1의 중합체 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

<6> ArF 및 VUV, EUV, E-빔 (E-beam)용 감광막으로 이용되기 위해서는 각각의 파장에서 광 흡수도가 낮아야 하고, 에칭내성과 기판에 대한 접착성이 우수하여야 하며, 2.38

wt% 및 2.6 wt% 테트라메틸암모늄히드록사이드 (TMAH) 수용액으로 현상이 가능해야 하는 등의 많은 요건을 충족시켜야 한다.

<7> 현재까지의 주된 연구방향은 193nm 에서 높은 투명성이 있으며, 에칭내성이 노블락 수지와 같은 수준의 수지를 탐색하는 것이었다. 그러나 대부분의 이들 레지스트들은 157nm의 파장 영역에서 강한 흡광도를 보이므로 VUV용 레지스트로서는 부적합하다. 이를 보완하기 위하여 플루오린 및 실리콘을 포함하는 레지스트를 개발하는 연구가 집중적으로 행해지고 있으나 이들은 각각 다음과 같은 단점을 지닌다. 플루오린을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리 아크릴레이트계 수지의 경우 에칭내성이 약하고, TMAH 수용액에서 용해도가 낮아 현상이 어려우며, 실리콘 웨이퍼에 대한 접착력이 크게 떨어지는 단점이 있다. 이외에도 대량 생산이 어렵고, 가격이 높으며, 노광후 베이킹 (PEB; post-exposure bake) 동안 강산인 불산 (HF)이 생성될 가능성이 있어 렌즈가 오염되거나 장비가 부식될 수 있는 등 여러 가지 문제점이 많아 상업용으로 사용되기에는 아직 적합한 성질을 보이고 있지 않다. 또한 실리콘 함유 감광제들이 일부 개발되고 있으나 식각시 요구되는 실리콘 함량 (10% 이상)을 만족시켜야 한다. 그러나 이를 위해서 실리콘 원소를 포함하는 단량체를 다량 사용하여야 하는데, 이 경우 감광제의 소수성이 높아져 기존의 현상액인 TMAH 수용액에서 노광 영역과 비노광 영역 사이의 선택성을 만족시키기 힘들며 실리콘 웨이퍼에 대한 접착력이 떨어지는 단점이 있다.

<8> 일반적인 포토리소그래피 공정의 문제점으로는 빛이 도달한 기관의 영향을 많이 받는 점, 노칭 (notching), 정재파 효과 (standing wave effect), 패턴 붕괴



(pattern collapse), 선폭 균일성 (CD uniformity) 불량, 선폭 직선도 (CD linearity) 불량, IG 바이어스 (Isolated & Grouped Bias) 등이 있다. 상기 문제점의 해결책으로 Tips 공정 (Top Surface Imaging Process)이 연구되고 있다. Tips 공정의 특징은 근접 노광 (Shallow exposure)을 하며, 노광·비노광 지역에 선택적으로 확산 반응이 일어나 잠재적 상 (latent image)을 형성한다는 것이다. 실릴레이션 (silylation)된 지역은 마스크 역할을 하고, 실릴레이션 되지 않은 지역은  $O_2$  플라즈마 등에 의해 건식 현상 (dry develop)된다. 따라서, 에너지 흡수 계수가 큰 레지스트가 요구되며,  $O_2$  플라즈마 식각 시 큰 선택비를 갖는 공정조건이 필요하다.

<9> 이러한 Tips 공정은 단층 레지스트 공정이며, 이 공정을 사용하면 정재파 효과, 다중간섭효과 및 노칭 현상을 제거할 수 있고, 해상도 및 초점 심도 (depth of focus; DOF)를 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.

<10> 이에 본 발명자들은 Tips 공정에 사용하기에 적합한 포토레지스트 중합체를 개발하기 위하여 노력하던 중, 상기 화학식 1의 중합체가 노광에 의해 선택적으로 알콜기를 형성하여 실릴레이션이 일어날 수 있고, 이 중합체를 이용하여 Tips 공정을 수행하면 전술한 종래기술의 문제점을 극복할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

<11> 본 발명의 목적은 KrF, ArF는 물론 VUV (157nm), EUV (13nm) 및 E-빔을 광원으로 하는 Tips 공정에 사용하기에 적합한 포토레지스트 중합체 및 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

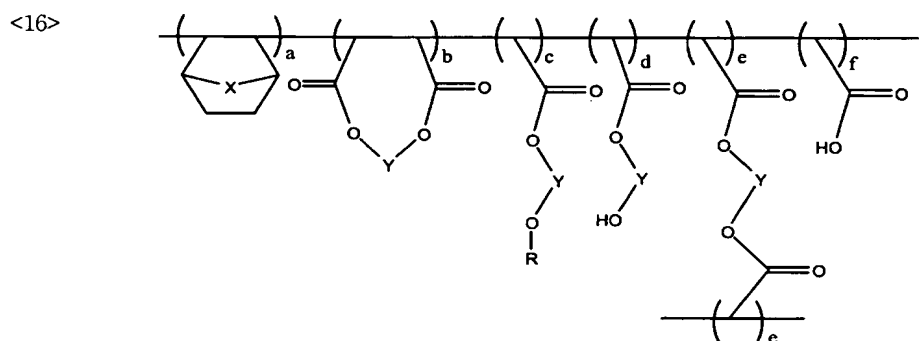
## 【발명의 구성 및 작용】

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 노광에 의해 선택적으로 알콜기를 생성시킬 수 있는 신규의 화학식 1의 중합체; 상기 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물; 및 상기 포토레지스트 조성물을 이용한 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다.

<13> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<14> 본 발명에서는 우선, 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체를 제공한다.

<15> [화학식 1]



<17> 상기 식에서,

<18> X는  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , O 또는 S이고,

<19> Y는 탄소수가 1-10인 측쇄 또는 직쇄의 알킬 그룹 또는 에테르 그룹이며,

<20> R은 t-부틸, 테트라히드로피란일, 메틸테트라히드로피란일, 테트라히드로푸란일, 메틸테트라히드로푸란일, 메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 에톡시에틸, 2-에톡시프로필, t-부톡시에틸, 아세톡시에톡시에틸, 아세톡시멘틸, t-부톡시카르보닐 및 이소부톡시에틸 등과 같은 산에 민감한 보호기이고,

<21>  $a : b : c : d : e : f = 20-40 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 20-70 \text{ mol\%} : 0-30 \text{ mol\%} :$

0-20 mol% : 0-20 mol% 이다.

<22> 상기 화학식 1의 화합물 중에서, X는  $\text{CH}_2$  이고, Y는  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  또는  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$  이며, R은 t-부틸인 것이 바람직하다.

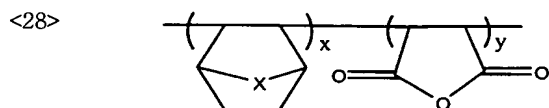
<23> 상기 화학식 1의 중합체는 하기와 같은 단계를 포함하는 과정으로 제조될 수 있다 :

<24> (a) 알리사이클릭 단량체와 말레익안하이드라이드를 중합시켜 하기 화학식 2의 중합체를 얻는 단계;

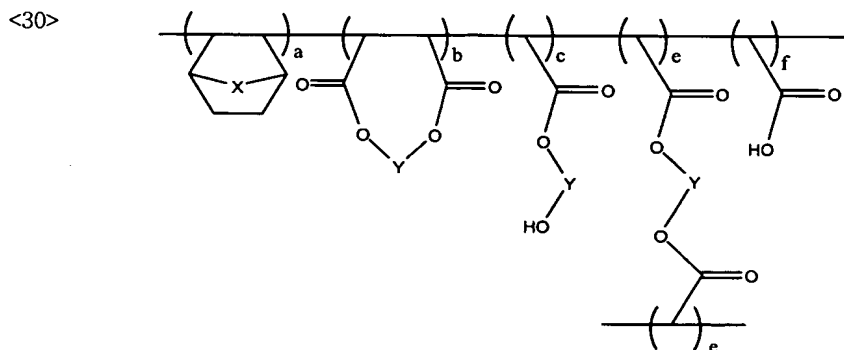
<25> (b) 상기 화학식 2의 중합체를 하기 화학식 4의 디올 화합물과 반응시켜 하기 화학식 3의 중합체를 얻는 단계;

<26> (c) 상기 화학식 3의 중합체를 산에 민감한 보호기를 갖는 화합물과 반응시켜 히드록시기가 부분적으로 보호된 화학식 1의 중합체를 얻는 단계.

<27> [화학식 2]



<29> [화학식 3]



<31> [화학식 4]

<32> HO-Y-OH

<33> 상기 식에서,

<34> X는 CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, O 또는 S이고,

<35> Y는 탄소수가 1-10인 측쇄 또는 직쇄의 알킬 그룹 또는 에테르 그룹이며,

<36> R은 t-부틸, 테트라히드로피란일, 메틸테트라히드로피란일, 테트라히드로퓨란일, 메틸테트라히드로퓨란일, 메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 에톡시에틸, 2-에톡시프로필, t-부톡시에틸, 아세톡시에톡시에틸, 아세톡시멘틸, t-부톡시카르보닐 및 이소부톡시에틸 등과 같은 산에 민감한 보호기이고,

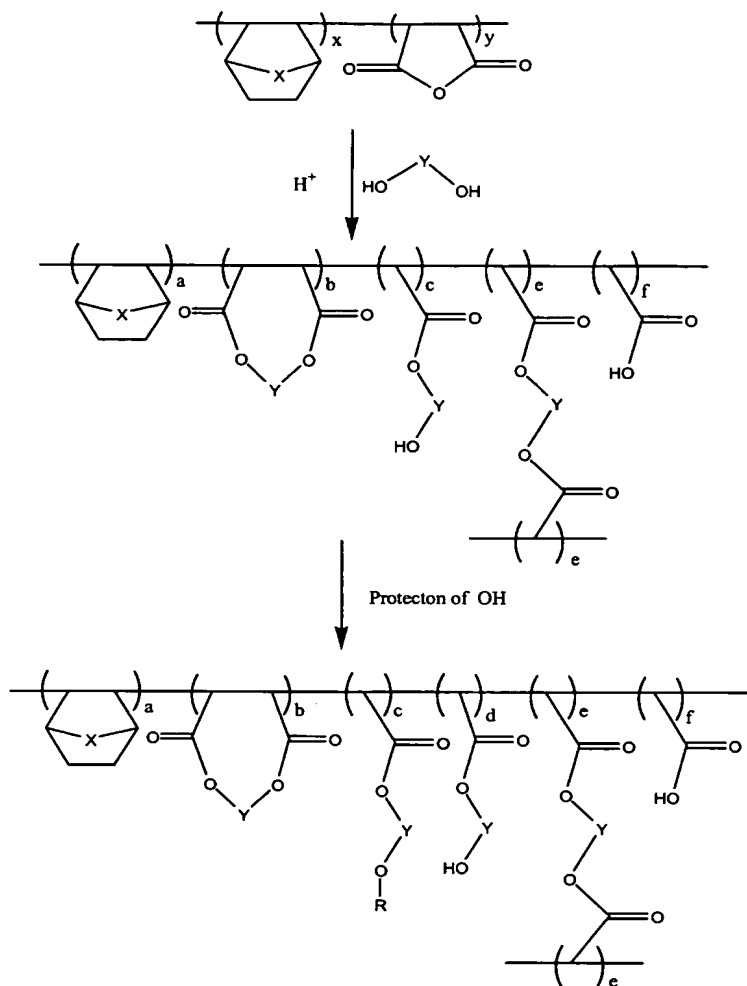
<37> 화학식 2에서,  $x : y = 20-40 \text{ mol\%} : 60-80 \text{ mol\%}$  이며,

<38> 화학식 3에서,  $a : b : c : e : f = 20-40 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 20-80 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%}$  이다.

<39> 상기 화학식 1의 중합체의 제조과정을 하기 반응식 1에 나타내었다.

<40> [반응식 1]

&lt;41&gt;



&lt;42&gt;

상기 제조과정에서 보호기를 갖는 화합물은 t-부틸카르복실레이트, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 알킬, 아릴 또는 아릴비닐에테르 그룹을 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 보호기는 t-부틸, 테트라히드로피란일, 메틸테트라히드로피란일, 테트라히드로퓨란일, 메틸테트라히드로퓨란일, 메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 에톡시에틸, 2-에톡시프로필, t-부톡시에틸, 아세톡시에톡시에틸, 아세톡시멘틸, t-부톡시카르보닐 및 이소부톡시에틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

&lt;43&gt;

상기 중합과정에서, 중합용매는 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사

용할 수 있다.

<44> 또한 상기 제조 과정은, (c)단계에서 생성된 중합체를 결정 정제하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이때 중합체를 결정 정제하는 용매는 헥산; 디에틸에테르; 석유에테르 (petroleum ether); 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 포함하는 저급 알코올; 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

<45> 본 발명에서는 화학식 1의 포토레지스트 중합체를 제조하는데 사용되는 상기 화학식 3의 중합체도 제공한다.

<46> 또한 본 발명에서는, (i) 상기 화학식 1의 포토레지스트 중합체와, (ii) 광산 발생제와, (iii) 유기용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<47> 상기 광산 발생제로는 157nm와 193nm에서 상대적으로 흡광도가 적은 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 (phthalimido trifluoromethane sulfonate), 디니트로벤질토실레이트 (dinitrobenzyltosylate), n-데실디설피온 (n-decyl disulfone) 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트 (naphthylimido trifluoromethane sulfonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하고,

<48> 이와 함께, 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터

선택된 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 검용할 수 있다.

<49> 이러한 광산 발생제는 포토레지스트 중합체에 대해 0.1 내지 10 중량% 비율로 사용 되는 것이 바람직하다.

<50> 또한 포토레지스트 조성물에 사용되는 유기용매는 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, n-헵타논 및 에틸 락테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용할 수 있다.

<51> 상기 유기용매는 상기 포토레지스트 중합체에 대해 300 내지 1500 중량% 양으로 사용되는데, 포토레지스트를 원하는 두께로 도포하기 위해서이다. 본 발명에서는 800 중량%의 양으로 사용될 때 포토레지스트의 두께가  $0.3\mu\text{m}$ 였다.

<52> 본 발명에서는 또한 하기와 같은 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다 :

<53> (a) 상기 본 발명의 포토레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

<54> (b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계;

<55> (c) 상기 노광된 포토레지스트 막의 표면에 실릴레이션 공정을 수행하는 단계; 및

<56> (d) 상기 실릴레이션 된 부분을 마스크로 하여 포토레지스트 막을 건식 현상함으로써 네거티브 패턴을 얻는 단계.

<57> 상기 (a)단계 이전에 헥사메틸 디실라잔 (hexamethyldisilazane; HMDS)으로 기판을 처리하는 단계를 더 포함할 수도 있는데, 이는 Si 기판 위에서 HMDS  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 의  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  가 기판 표면의 히드록시기와 화학적 반응을 일으켜 기판의

표면을 소수성으로 만들어, 기판과 포토레지스트 조성물간에 접착력을 향상시키기 위하여 수행하는 과정이다.

<58> 노광 전에 행하는 소프트 베이크 (soft bake)는 포토레지스트 조성물 내에 존재하는 용매를 열 에너지에 의해 증발시켜 고형의 레지스트 필름 상태를 유지하는 공정이다.

<59> 노광 공정은 노광 마스크를 투과하는 빛이 노광 지역에 한하여 포토레지스트의 광 화학 반응을 선택적으로 일어나게 하여, 이미 형성된 패턴과의 중첩정확도 (overlay accuracy)를 유지하는 공정이다.

<60> 노광후에는 프리실릴레이션 베이크 [pre silylation bake; PSB]를 수행하는데, 노광에 의해 생성된 산 ( $H^+$ )에 의해서 포토레지스트 중합체에서 보호기가 탈리되는 화학 반응이 일어나 용해도의 차이가 유발된다. 즉, PSB시 포토레지스트 중합체의 보호기가 탈리되어 노광 부위에 선택적으로 히드록시기를 생성시키게 된다. 따라서 노광 부위에서만 실릴레이션이 집중적으로 일어나게 되어 건식 식각후 네거티브 패턴이 형성된다.

<61> 상기 소프트 베이크 및 프리실릴레이션 베이크 공정은 10 내지 200℃에서 수행된다.

<62> 또한 상기 노광 공정은 ArF, KrF, EUV (Extreme Ultra Violet), VUV (Vacuum Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온 빔을 이용하여 1 내지 50 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광에너지로 수행될 수 있다.

<63> 실릴레이션 공정에 사용되는 실릴화제 (silylating agent)는 헥사메틸 디실라잔, 테트라메틸 디실라잔, 비스디메틸아미노 디메틸실란, 비스디메틸아미노 메틸실란, 디메틸실릴 디메틸아민, 디메틸실릴 디에틸아민, 트리메틸실릴 디메틸아민, 트리메틸실릴 디



에틸아민 및 디메틸아미노 펜타메틸디실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 실릴화제는 기체 (vapor) 또는 액체 (liquid) 상태로 사용할 수 있다.

<64> 실릴레이션의 반응구조는 중합체의 -OH가 반응 사이트가 되어, 1차적으로 Si 그룹이 열에너지에 의하여 확산 침투되고, -OH 그룹의 H와 Si 그룹이 치환반응하여 땀글링 (dangling) 결합을 이루게 된다. 따라서 외부로부터의 열에너지 또는 수분 ( $H_2O$ ) 인가시 Si 그룹이 쉽게 외부-확산 (out-diffusion), 즉 디실릴레이션 (desilylation)되므로 실릴레이션과 건식 현상을 클러스터 (cluster)로 연결된 한 장비내에서 행한다.

<65> 한편, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 반드시 Tips 공정에만 사용될 수 있는 것이 아니고, 실릴레이션 공정을 적용하지 않는 일반적인 포토레지스트 패턴 형성 공정에 사용될 수도 있다.

<66> 또한 본 발명에서는 Tips 공정을 이용한 상기 패턴 형성방법을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<67> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<68> I. 포토레지스트 중합체의 제조

<69> 실시예 1.

<70> (단계 1) 폴리(노르보넨/말레익안하이드라이드)의 합성

<71> 노르보닐렌(0.2M), 말레익안하이드라이드(0.2M), AIBN(0.4g)을 50ml의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 67°C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 석유에테르/에테르 (1/1) 용액에서 반응 혼합물로부터 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 2에서 X가  $CH_2$

인 폴리(노르보넨/말레익안하이드라이드)를 얻었다 (수율 : 65%).

<72>      (단계 2) 폴리(노르보넨/디하이드록시에틸푸말레이트)의 합성

<73>      상기 (단계 1)에서 합성된 폴리(노르보넨/말레익안하이드라이드) 19.2g, 0.1ml의 황산을 300ml의 무수 에틸렌글리콜 ( $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ )에 녹인 후  $150^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 반응시켰다. 결과 용액을 냉각시킨 후 100ml의 물을 첨가하여 에스테르화된 수지를 침전, 여과, 건조시켜 화학식 3에서 X가  $\text{CH}_2$ 이고, Y가  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 인 폴리(노르보넨/디하이드록시에틸푸말레이트)를 얻었다 (수율 : 96%).

<74>      (단계 3) 수산기의 보호(Protection of hydroxy group)

<75>      상기 (단계 2)에서 합성된 화합물 10g과 다이t-부틸다이카르보네이트 20g을 다이메틸포름아마이드 50ml에 녹인 다음 상온에서 12시간 반응시켰다. 반응후 혼합물을 헥산에 떨어뜨려 중합체를 정제하여 화학식 1에서, X가  $\text{CH}_2$ 이고, Y가  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 이며, R이 t-부틸인 중합체를 얻었다 (수율 : 97%).

<76>      실시예 2.

<77>      (단계 1) 폴리(노르보넨/디하이드록시에톡시에틸푸말레이트)의 합성

<78>      상기 실시예 1의 (단계 1)에서 제조한 폴리(노르보넨/말레익안하이드라이드) 19.2g, 0.1ml의 황산을 300ml의 무수 다이에틸렌글라이콜 ( $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ )에 녹인 후  $150^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 반응시켰다. 결과 용액을 냉각시킨 후 100ml의 물을 첨가하여 에스테르화된 수지를 침전, 여과, 건조시켜 상기 화학식 3에서 X가  $\text{CH}_2$ 이고, Y가  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 인 폴리(노르보넨/디하이드록시에톡시에틸푸말레이트)를 얻었다 (수율 : 94%).

<79> (단계 2) 수산기의 보호(Protection of hydroxy group)

<80> 상기 실시예 2의 (단계 1)에서 제조한 화합물 10g과 다이t-부틸다이크아르보네이트 20g을 다이메틸포름아마이드 50ml에 녹인 다음 상온에서 12시간 반응시켰다. 반응후 혼합물을 헥산에 떨어뜨려 중합체를 정제하여 화학식 1에서, X가 CH<sub>2</sub>이고, Y가 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>이며, R이 t-부틸인 중합체를 얻었다 (수율 : 97%).

<81> II. 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴 형성

<82> 실시예 3.

<83> 실시예 1에서 제조한 중합체 (10g), 광산 발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.06g과 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.06g을 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 100g에 녹인후 0.20 μm 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<84> 이렇게 얻은 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼의 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 박막을 제조한 다음, 130℃의 오븐 또는 열판에서 90초간 소프트 베이크를 하고, ArF 레이저 노광장비로 노광한 후 130℃에서 90초간 노광후 베이크하였다. 이렇게 노광한 웨이퍼를 2.38 wt% TMAH 수용액에서 40초간 침지하여 현상함으로써 110nm L/S 패턴을 형성하였다 (도 2 참조).

<85> 실시예 4.

<86> 실시예 1에서 제조한 중합체 (10g)와 광산 발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.06g과 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.06g을 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 100g에 녹인후 0.20 μm 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<87> Tips 공정에 의한 L/S pattern 평가를 위하여 상기 포토레지스트 조성물을 노출된

(bare) 실리콘 웨이퍼 위에 3000Å의 두께로 스핀 코팅하였다. 소프트 베이킹 (SOB)은 100℃에서 60초 동안 행해졌으며 이 후 ISI ArF 스테퍼 (NA=0.6, Off-axis)로 노광시켰다. 실릴레이션은 기상의 테트라메틸디실라잔이 사용하여 100℃에서 210초 동안 행하였다. 한편 건식 현상 (Dry development)은 노광 지역의 이산화 실리콘 (silicon dioxide) 층의 제거를 위한 브레이크쓰루 (breakthrough), 레지스트의 식각을 위한 산소 플라즈마 식각 (oxygen plasma etch)과 오버에칭 (overetch) 단계로 이루어졌다. 건식 현상은 500W (top power), 100W (bottom power), 75W (bias), -30℃, 5 mTorr에서 35 sccm O<sub>2</sub>의 실험 조건으로 실시되었다. 이렇게 하여 110nm L/S 패턴을 얻었다 (도 3 참조).

<88>      실시예 5.

<89>      실시예 2에서 제조한 중합체 (10g)와 광산 발생제 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 0.06g과 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.06g을 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트(PGMEA) 100g에 녹인후 0.20 μm 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<90>      이렇게 얻은 포토레지스트 조성물을 상기 실시예 4와 같은 공정으로 처리하여 110nm L/S 패턴을 얻었다 (도 4 참조).

**【발명의 효과】**

<91>      본 발명의 포토레지스트 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물은 실릴레이션 공정을 포함하는 Tips 공정에 유용하게 사용될 수 있으며, 노광 광원으로서 KrF, ArF는 물론 VUV (157nm), EUV (13nm) 및 E-빔을 사용할 수 있다.

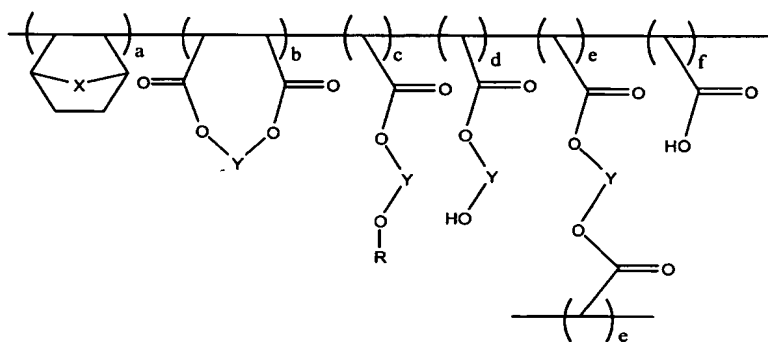
<92>      또한 본 발명의 포토레지스트 조성물은 해상력이 우수할 뿐만 아니라 접착성도 우수하여 미세 패턴 형성시에도 패턴이 쓰러지지 않는다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

## [ 화학식 1 ]



상기 식에서,

X는  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , O 또는 S이고,

Y 는 탄소수가 1-10인 측쇄 또는 직쇄의 알킬 그룹 또는 에테르 그룹이며,

R은 산에 민감한 보호기이고,

$a : b : c : d : e : f = 20-40 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 20-70 \text{ mol\%} : 0-30 \text{ mol\%} :$

$0-20 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%}$  이다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

산에 민감한 보호기는 t-부틸, 테트라히드로피란일, 메틸테트라히드로피란일, 테트라히드로퓨란일, 메틸테트라히드로퓨란일, 메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 에톡시에틸, 2-

에톡시프로필, t-부톡시에틸, 아세톡시에톡시에틸, 아세톡시멘틸, t-부톡시카르보닐 및 이소부톡시에틸로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

### 【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

X는  $\text{CH}_2$  이고, Y는  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  또는  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$  이며, R은 t-부틸인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

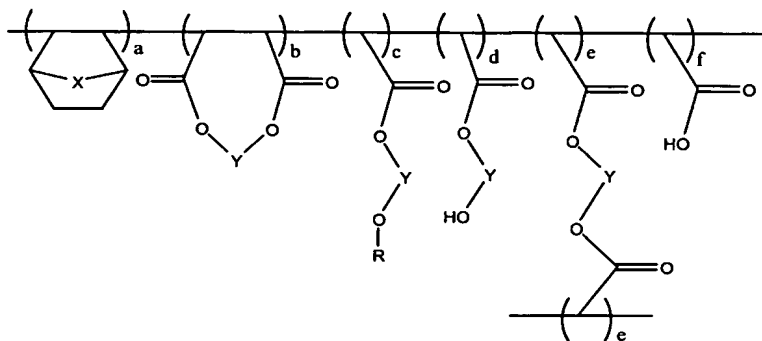
### 【청구항 4】

(a) 알리사이클릭 단량체와 말레익안하이드라이드를 중합시켜 하기 화학식 2의 중합체를 얻는 단계;

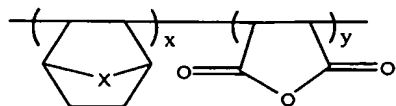
(b) 상기 화학식 2의 중합체를 하기 화학식 4의 디올 화합물과 반응시켜 하기 화학식 3의 중합체를 얻는 단계;

(c) 상기 화학식 3의 중합체를 산에 민감한 보호기를 갖는 화합물과 반응시켜 히드록시기가 부분적으로 보호된 화학식 1의 중합체를 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

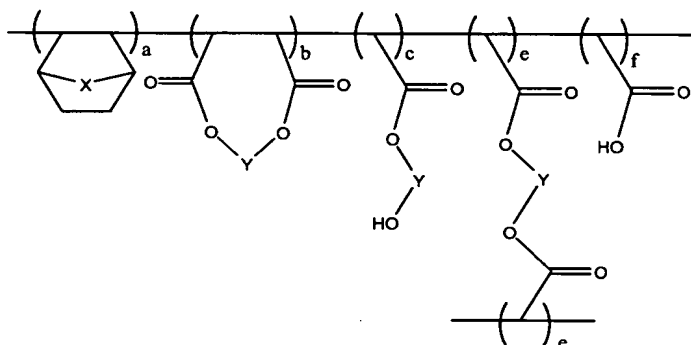
### [ 화학식 1 ]



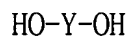
## [화학식 2]



## [화학식 3]



## [화학식 4]



상기 식에서,

X 는  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , O 또는 S이고,

Y는 탄소수가 1-10인 측쇄 또는 직쇄의 알킬 그룹 또는 에테르 그룹이며,

R 은 산에 민감한 보호기이고,

화학식 1에서,  $a : b : c : d : e : f = 20-40 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 20-70 \text{ mol\%} : 0-30 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%}$  이고,

화학식 2에서,  $x : y = 20-40 \text{ mol\%} : 60-80 \text{ mol\%}$  이며,

화학식 3에서,  $a : b : c : e : f = 20-40 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 20-80 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%}$  이다.

**【청구항 5】**

제 4 항에 있어서,

상기 보호기를 갖는 화합물은 t-부틸카르복실레이트, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 알킬, 아릴 또는 아릴비닐에테르 그룹을 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 5 항에 있어서,

상기 보호기는 t-부틸, 테트라히드로피란일, 메틸테트라히드로피란일, 테트라히드로퓨란일, 메틸테트라히드로퓨란일, 메톡시에틸, 2-메톡시프로필, 에톡시에틸, 2-에톡시프로필, t-부톡시에틸, 아세톡시에톡시에틸, 아세톡시멘틸, t-부톡시카르보닐 및 이소부톡시에틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

**【청구항 7】**

제 4 항에 있어서,

중합용매는 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, 디옥산, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

**【청구항 8】**

제 4 항에 있어서,



상기 (c)단계에서 생성된 중합체를 결정 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

#### 【청구항 9】

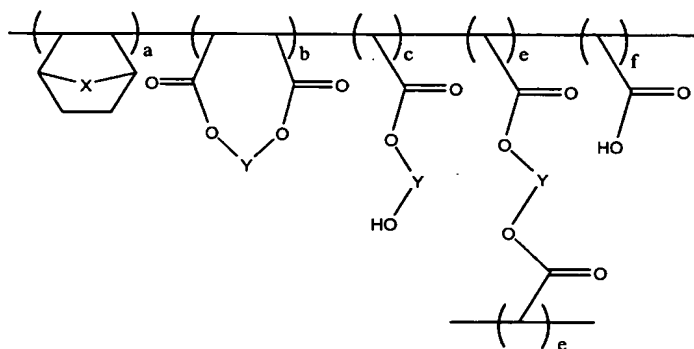
제 8 항에 있어서,

중합체를 결정 정제하는 용매는 헥산; 디에틸에테르; 석유에테르 (petroleum ether); 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 포함하는 저급 알코올; 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

#### 【청구항 10】

화학식 1의 포토레지스트 중합체를 제조하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3의 중합체.

#### [ 화학식 3 ]



상기 식에서,

X는 CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, O 또는 S이고,

Y 는 탄소수가 1-10인 측쇄 또는 직쇄의 알킬 그룹 또는 에테르 그룹이며,

R은 산에 민감한 보호기이고,

$a : b : c : e : f = 20-40 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 20-80 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%} : 0-20 \text{ mol\%}$  이다.

#### 【청구항 11】

(i) 제 1 항 기재의 포토레지스트 중합체와, (ii) 광산 발생제와, (iii) 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

#### 【청구항 12】

제 11 항에 있어서,

상기 광산 발생제는 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 (phthalimido trifluoromethane sulfonate), 디니트로벤질토실레이트 (dinitrobenzyltosylate), n-데실디술포 (n-decyl disulfone) 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트 (naphthylimido trifluoromethane sulfonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

#### 【청구항 13】

제 12 항에 있어서,

상기 광산 발생제에 더하여 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안

티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 겸용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 14】

제 11 항에 있어서,

상기 광산 발생제는 포토레지스트 중합체에 대해 0.1 내지 10 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 15】

제 11 항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, n-헵타논 및 에틸 락테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 16】

제 11 항에 있어서,

상기 유기용매는 상기 포토레지스트 중합체에 대해 300 내지 1500 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 17】

(a) 제 11 항 기재의 포토레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계;

(c) 상기 노광된 포토레지스트 막의 표면에 실릴레이션 공정을 수행하는 단계; 및

(d) 상기 실릴레이션 된 부분을 마스크로 하여 포토레지스트 막을 건식 현상함으로써 네거티브 패턴을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서,

(a)단계 이전에 헥사메틸 디실라잔 (hexamethyldisilazane)으로 기판을 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 19】

제 17 항에 있어서,

상기 (b)단계의 i) 노광전 및 노광후; 또는 ii) 노광전 또는 노광후에 각각 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 20】

제 19 항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 10 내지 200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 21】

제 17 항에 있어서,

상기 노광 공정은 ArF, KrF, EUV (Extreme Ultra Violet), VUV (Vacuum Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온 빔을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 22】**

제 17 항에 있어서,

상기 노광공정은 1 내지 50 mJ/cm<sup>2</sup>의 노광에너지로 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 23】**

제 17 항에 있어서,

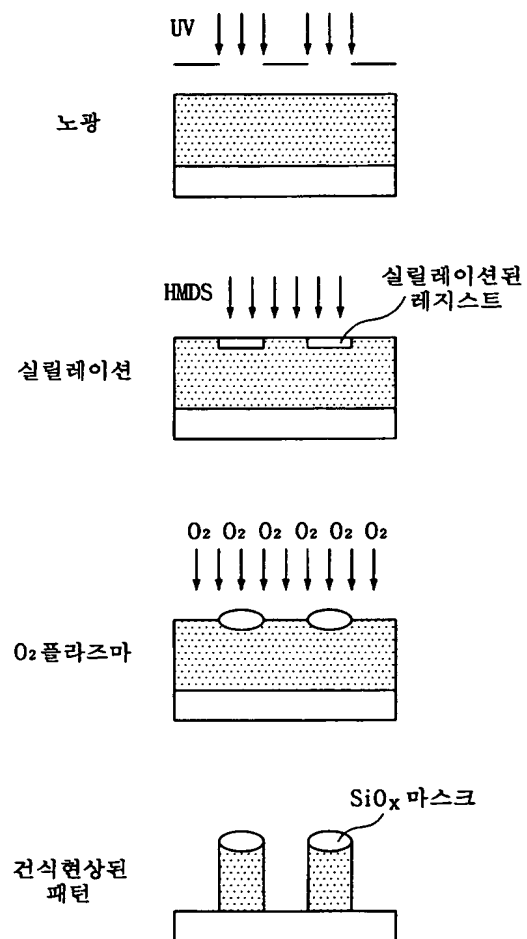
실릴레이션 공정에 사용되는 실릴화제 (silylating agent)는 헥사메틸 디실라잔, 테트라메틸 디실라잔, 비스디메틸아미노 디메틸실란, 비스디메틸아미노 메틸실란, 디메틸실릴 디메틸아민, 디메틸실릴 디에틸아민, 트리메틸실릴 디메틸아민, 트리메틸실릴 디에틸아민 및 디메틸아미노 펜타메틸디실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 24】**

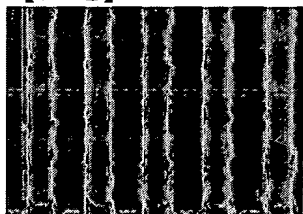
제 17 항 기재의 방법에 의하여 제조된 반도체 소자.

## 【도면】

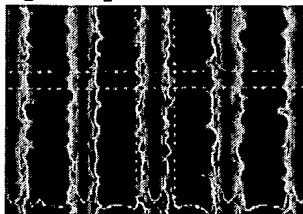
【도 1】



【도 2】



【도 3】



1020000034103

2001/6/

【도 4】

